

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 21 c, 7/01

⑩

Offenlegungsschrift 2139 599

⑪

Aktenzeichen: P 21 39 599.3

⑫

Anmelddatum: 3. August 1971

⑬

Offenlegungstag: 15. Februar 1973

Ausstellungsriorität:

⑩ Unionspriorität

⑪ Datum:

⑫ Land:

⑬ Aktenzeichen:

⑭ Bezeichnung: Elektrisches Kabel, vorzugsweise Hochspannungskabel

⑮ Zusatz zu:

⑯ Ausscheidung aus:

⑰ Anmelder: Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG:

⑲ Als Erfinder benannt: Arendt, Ilse, Dipl.-Ing.; Lemmerich, Jost, Dipl.-Phys.; Lukaschewitsch, Alfred, Dipl.-Ing.; 1000 Berlin

BEST AVAILABLE COPY

DT 2139 599

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT

Erlangen, 3. Aug. 1971
Werner-von-Siemens-Str. 50

Unser Zeichen:

VPA 71/4721
Hor/Gg.Elektrisches Kabel, vorzugsweise Hochspannungskabel

Die Erfindung betrifft ein elektrisches Kabel, vorzugsweise ein Hochspannungskabel, dessen Isolierung aus einem Olefinpolymerisat besteht. Unter Kabel sind hierbei und im folgenden auch Leitungen zu verstehen.

Für die Isolierung eines solchen Kabels kann insbesondere Polyäthylen, und zwar sowohl Hochdruckpolyäthylen als auch Niederdruckpolyäthylen sowie auch vernetztes Polyäthylen, verwendet werden. Für diesen Zweck kommen aber auch andere Polymerisate oder Copolymerisate auf der Basis von Äthylen, Propylen oder von deren Homologen sowie auch Copolymerisate dieser Art infrage, die als dritte Komponente einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, insbesondere ein Dien, enthalten. Spezielle derartige Copolymerisate sind unter der Bezeichnung Äthylen-Propylen-Terpolymer-Kautschuk (EPDM) bekannt.

Es ist bekannt, Kabelisolierungen auf der Basis von Olefinpolymerisaten, insbesondere auf der Basis von Polyäthylen, geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes, wie beispielsweise Tristyrol, α - oder β -Methylnaphthalin oder Dodecylbenzol zuzusetzen (OE-PS 207 561). Weiterhin ist für solche Kabelisolierungen der Zusatz geringer Mengen von ungesättigten, perhalogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem Schmelzpunkt unterhalb 20°C und einem Siedepunkt über 120°C (DT-AS 1 141 081), von Bisbenzyltoluol (DT-AS 1 490 574), von festen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen die in

- 2 -

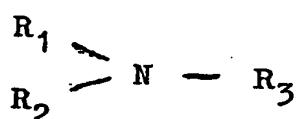
Kohlenwasserstoffölen dispergiert sind (DT-OS 1 569 396) sowie von N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenyldiamin und/oder N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenyldiamin und/oder Carbazol und/oder Acridin (DT-PS 1 490 575) und von Diphenyl-p-phenyldiamin (Transact. AIEE, Vol. 81, Part. III, Juni 1962, S. 115) bekannt.

Durch die Erfindung wird aufgabengemäß eine weitere Verbesserung einer Kabelisolierung, insbesondere für Hochspannungszwecke, auf der Basis eines Olefinpolymerisates, insbesondere einem Polymerisat oder Copolymerisat auf Äthylenbasis, geschaffen.

Gemäß der Erfindung enthält die Kabelisolierung einen geringen Zusatz an aliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen, gesättigten tertiären Mono-, Di- oder Polyaminen, deren Substituenten reine Kohlenwasserstoffe sind. Für die Erfindung ist es also wesentlich, daß als Zusatzstoff ein gesättigtes tertiäres Amin verwendet wird und daß diese Verbindung keine Heteroatome enthält. Die gesamte Molekühlstruktur der im Rahmen der Erfindung verwendeten Zusatzstoffe weist also nur reine Kohlenwasserstoffgruppen sowie tertiäre Amine auf.

Der gemäß der Erfindung vorgesehene Aufbau der Kabelisolierung hat eine erhebliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaften, und zwar insbesondere der Langzeitfestigkeit, zur Folge.

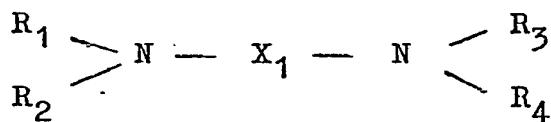
Die im Rahmen der Erfindung vorgesehenen gesättigten, tertiären Mono-, Di- oder Polyamine haben also folgende Struktur:



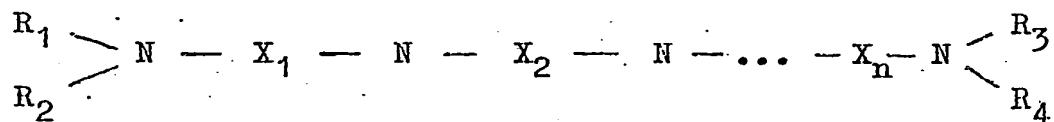
- 3 -

309807/0639

oder

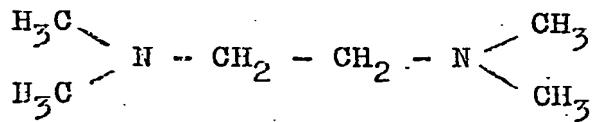


oder allgemein



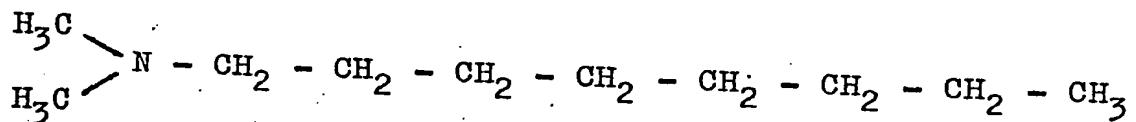
Hierbei sind die Substituenten R_1 bis R_4 sowie X_1 bis X_n Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Cycloaryl-Gruppen, also aliphatische, aromatische, cycloaliphatische oder cycloaromatische Gruppen; diese Gruppen können auch gemischt aliphatisch-aromatisch sein. Sie können einander gleich oder auch von-einander verschieden sein. Wesentlich ist allein, daß es sich um reine Kohlenwasserstoffe handelt, die also keine Heteroatome enthalten.

Beispiele geeigneter Verbindungen sind: Trialkylamine wie Trimethylamin oder Triäthylamin. Weitere Beispiele sind



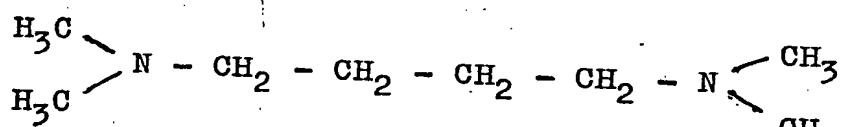
(N, N, N' -Tetramethyl-äthylen-diamin)

oder



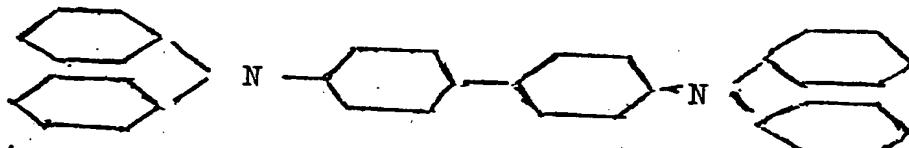
(N,N -Dimethyl-octyl-amin)

oder



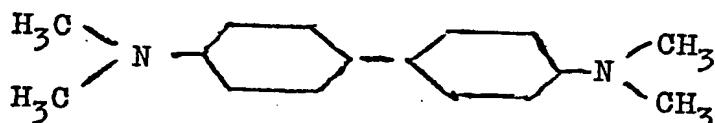
(N,N,N',N' -Tetramethyl-diamino-butan)

oder



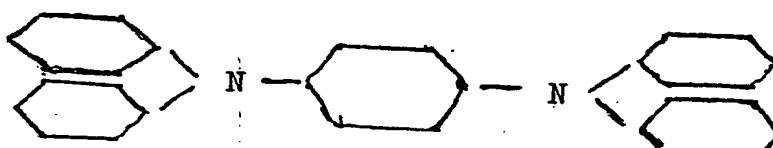
(N,N,N',N' -Tetraphenyl-benzidin)

oder



(N,N,N',N' -Tetramethylbenzidin)

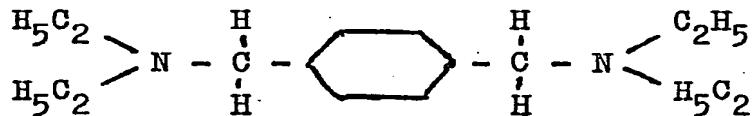
oder



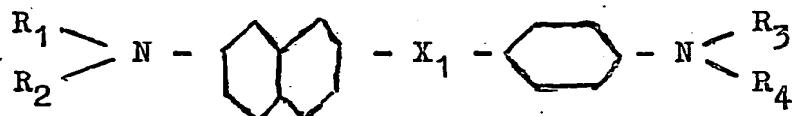
(N,N,N',N' -Tetraphenyl-p-phenylen-diamin)

- 5 -

oder

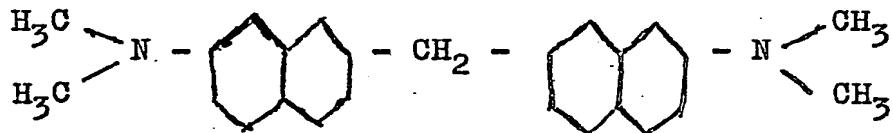
(N,N,N',N'-Tetraethyl-p-xylen- α , α' -diamin)

oder



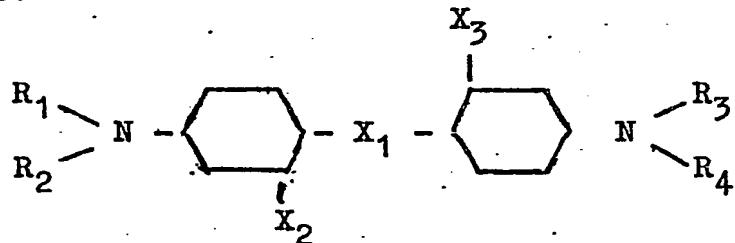
(tetrasubstituiertes Naphthylen-phenylen-diamino-alkan)

oder



(N,N,N',N'-Tetramethyl-dinaphthyl-diamino-methan)

Die aromatischen Gruppen können aber auch noch mit weiteren reinen Kohlenwasserstoffgruppen substituiert sein. Das führt zu gesättigten tertiären Aminen mit beispielsweise folgender Struktur:



Als geeignet erwiesen für die Realisierung des Erfindungsdankens haben sich vor allem auch Tetraalkyl-diamino-diarylalane, wie beispielsweise N,N,N',N'-Tetraethyl-p-xylen- α , α' -diamin oder N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diphenylmethan. Besonders

- 6 -

- 6 -

günstig ist eine Kabelisolierung auf der Basis von Polyäthylen, der 0,5 bis 0,8 % Tetramethyl-diamino-diphenylmethan zugesetzt ist.

So hat die Prüfung der Kurzzeitfestigkeit in Form einer Sofortdurchschlagprüfung eines Modellkabels mit 0,5 mm Wanddicke der Leiterglättung auf der Basis eines Polyäthylenvinylacetates und mit 1,0 Wanddicke der Isolierung folgende Werte ergeben, denen zum Vergleich die Werte eines in gleicher Weise aufgebauten Modellkabels gegenübergestellt sind, dessen Polyäthylenisolierung 0,08 % Diphenyl-p-Phenyldiamin zugesetzt ist:

	Polyäthylenisolierung enthält	
	<u>0,08 % Diphenyl-p-phenyldiamin</u>	<u>0,5% Tetramethyl-diamino-diphenylmethan</u>
50 %-Wert	54 kV/mm	65 kV/mm
70 %-Wert	60 kV/mm	78 kV/mm
95 %-Wert	73 kV/mm	95 kV/mm

Prüfungen der Langzeitfestigkeit nach dem Würstlin-Test haben bei dem gleichen Polyäthylen-Typ ergeben, daß ein Zusatz von 0,5% Diphenyl-p-phenyldiamin bei 30 kV Prüfspannung einen Medianwert von 70 h ergibt, während ein Zusatz von Tetramethyl-diamino-diphenylmethan unter gleichen Bedingungen einen Medianwert von 1.800 h ergibt.

Auch die Prüfung der Langzeitfestigkeit nach dem Doppelnadeltest hat für Kabelisolierungen auf der Basis von Polyäthylen, die einen Zusatz von 0,5 % Tetramethyl-diamino-diphenylmethan

- 7 -

309807/0639

BEST AVAILABLE COPY

- 7 -

enthalten, wesentlich höhere Werte der elektrischen Feldstärke ergeben, ohne daß eine Ionisation oder Durchschläge auftraten, als es bei einer gleichartigen Kabelisolierung mit einem Zusatz von Diphenyl-p-phenylen diamin der Fall war.

Außerdem ist noch zu berücksichtigen, daß sich, wie Versuche gezeigt haben, Diphenyl-p-phenylen diamin bei 80°C innerhalb von zwei Stunden zu 90 % verflüchtigt, während die Flüchtigkeitsverluste von Tetramethyl-diamino-diphenylmethan bei gleichen Bedingungen nur 10 % betragen. Dies ist im Hinblick auf die gegenüber Raumtemperatur stark erhöhte Betriebstemperatur von polyäthylenisolierten Hochspannungskabeln, für die zur Zeit ein Wert von maximal 70°C zugelassen ist, von besonderer Bedeutung.

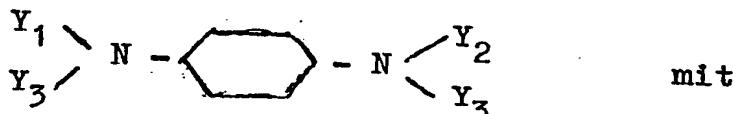
Ferner ist der Reinheitsgrad des im Handel erhältlichen Tetramethyl-diamino-diphenylmethans größer als bei Diphenyl-p-phenylen diamin. Die letztgenannte Verbindung enthält nämlich im Anlieferungszustand wie alle sekundären Amine stets ihre eigenen Oxidationsprodukte sowie in diesem speziellen Fall noch Diphenylamin als Verunreinigung, so daß der Schmelzbereich des im Handel erhältlichen Diphenyl-p-phenylen diamins bei 120 bis 143°C liegt. Dagegen schmilzt das im Handel erhältliche Tetramethyldiamino-diphenylmethan im Anlieferungszustand zwischen 82 und 87°C.

Hinsichtlich des Leistungsfaktors hat eine Kabelisolierung aus Polyäthylen mit einem Zusatz von 0,8 % Tetramethyl-diamino-diphenylmethan den gleichen $\tan \delta$ -Wert von $1,4 \cdot 10^{-4}$ wie eine Kabelisolierung aus dem gleichen Polyäthylen-Typ mit einem Zusatz von nur 0,05 % Diphenyl-p-phenylen diamin.

- 8 -

- 8 -

Während Diphenyl-p-phenyldiamin ein sekundäres aromatisches Amin mit antioxidativen Eigenschaften ist, haben Amine wie insbesondere das Tetramethyldiamino-diphenylmethan keine antioxidativen Eigenschaften. An sich ist es bekannt (DT-OS 2 030 972), Verbindungen der Struktur



Y_1 : Phenyl- oder Alkylphenylgruppe

Y_2 : Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder Cycloalkylgruppe mit 5 bis 9 C-Atomen oder N,N' -Dialkyl- N,N' -diaryl-1,4-aryldiamin oder N,N' -Di(β -Hydroxyalkyl)- N,N' -diaryl-1,4-aryldiamin

Y_3 : Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

als Antioxidantien für peroxidvernetzte Polyäthylenformmassen zu verwenden. Die Behauptungen über die antioxidative Wirkung dieser Verbindungen für peroxidvernetzte Polyäthylenformmassen stützen sich auf Messungen der Zugfestigkeit und der Dehnung. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Verbindungen dieser Art bei nicht vernetzten Polyäthylenisolierungen gegenüber der Einwirkung von Sauerstoff nahezu unwirksam sind.

In Weiterbildung der Erfindung empfiehlt es sich daher, dem als Kabelisolierung verwendeten Gemisch auf der Basis eines Olefinpolymerisates, das einen Zusatz an gesättigten tertiären Aminen enthält, in an sich bekannter Weise ein Antioxidans zuzusetzen. Hierfür kommen beispielsweise in Betracht:

- 9 -

309807/0639

BEST AVAILABLE COPY

- 9 -

4,4-Thiobis -(3-methyl-6-tert.-butyl-phenol)
N-Phenyl-1-naphthylamin,
 β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-
propionsäureester von Pentaerythrit

Zur Erläuterung der Erfindung ist in der Figur ein gemäß der Erfindung ausgebildetes Einleiter-Hochspannungskabel perspektivisch dargestellt.

Der Leiter dieses Kabels besteht aus miteinander verseilten Kupferdrähten, auf welche die Leiterglättung 2 aus Polyäthylen-Vinylacetat aufgebracht ist.

Auf die Leiterglättung 2 ist im Extruder die Polyäthylenisolierung 3 aufgespritzt. In Durchführung des Erfindungsgedankens besteht diese Polyäthylenisolierung 3 aus einem Hochdruckpolyäthylen mit einem Molekulargewicht von etwa 80 000, dem 0,5% Tetramethyl-diamino-diphenylmethan zugesetzt ist.

Der Polyäthylenisolierung 3 ist in an sich bekannter Weise ein Antioxidans, beispielsweise 4,4'-Thiobis -(3-methyl-6-tert.-butyl-phenol) in einer Menge von 0,05 bis 1 % zugesetzt.

Auf die Polyäthylenisolierung 3 wird die äußere Feldbegrenzung 4 aus Polyäthylenvinylacetat aufgespritzt. Die Feldbegrenzung 4 ist vom Schirm 5 aus Kupferdrähten umgeben, der seinerseits von der aus Kupferband bestehenden Gegenwendel 6 eingeschlossen ist.

Nach außen wird das dargestellte Kabel von dem Schutzmantel 7 aus Polyvinylchlorid umgeben.

1 Figur
5 Ansprüche

- 10 -

200007/0000

Patentansprüche

1. Elektrisches Kabel, vorzugsweise Hochspannungskabel, dessen Isolierung aus einem Olefinpolymerisat, insbesondere aus einem Polymerisat oder Copolymerisat auf Äthylenbasis, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Kabelisolierung einen geringen Zusatz an aliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen, gesättigten tertiären Mono-, Di- oder Poly-aminen enthält, deren Substituenten reine Kohlenwasserstoffe sind.
2. Elektrisches Kabel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gesättigten tertiären Mono-, Di- oder Polyamine in einer Menge von 0,1 bis 2%, vorzugsweise von 0,5 bis 0,8 %, zugesetzt sind.
3. Elektrisches Kabel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Amin ein Tetraalkyl-diamino-diarylalkan ist.
4. Elektrisches Kabel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Amin ein Tetramethyl-diamino-diphenyl-methan ist.
5. Elektrisches Kabel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem als Kabelisolierung verwendeten Gemisch auf der Basis eines Polyolefinpolymerisates, das einen geringen Zusatz eines gesättigten tertiären Amines enthält, in an sich bekannter Weise ein Antioxidans zugesetzt ist.

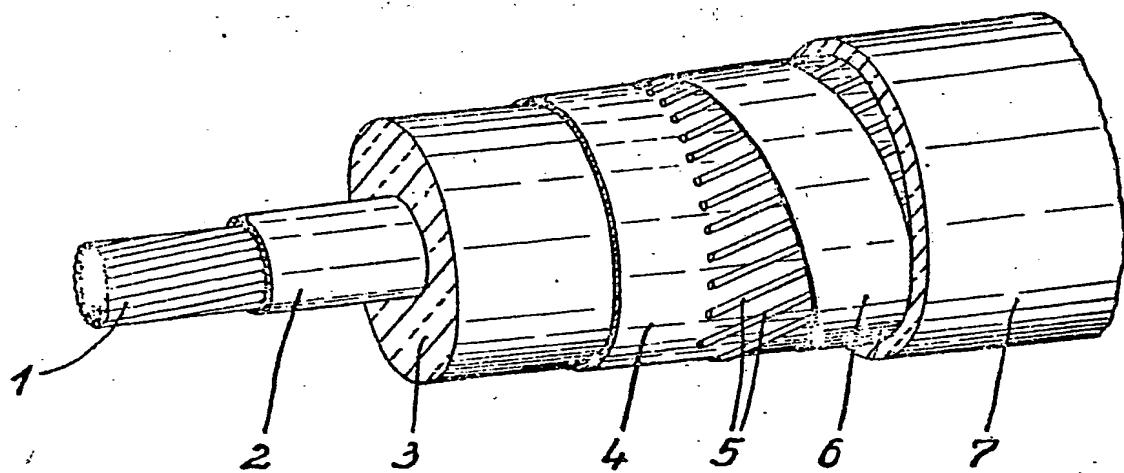
309807/0639

BEST AVAILABLE COPY

2139599

- 11 -

21 c 7-01 AT: 03.08.71 OT: 15.02.73



BEST AVAILABLE COPY

000007/00000